

**Query/Command : PRT SS 3 MAX 1 FULLTEXT**

---

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

**Accession Nbr :**

2003-599686 [57]

**Sec. Acc. CPI :**

C2003-162978

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N2003-477786

**Title :**

Dispersions useful as antimicrobial adjuvants in food production, e.g. in cheese ripening and for coating fruits, nuts and meat products, based on copolymers of vinyl esters and dialkyl esters of maleic or fumaric acid

**Derwent Classes :**

A14 A97 D13 G02 Q32

**Patent Assignee :**

(CLRN ) CLARIANT GMBH

**Inventor(s) :**

HARRER H; JAKOB M

**Nbr of Patents :**

2

**Nbr of Countries :**

29

**Patent Number :**

DE10163586 A1 20030703 DW2003-57 C09D-131/06 5p \*  
AP: 2001DE-1063586 20011221

WO200354041 A1 20030703 DW2003-57 C08F-218/08 Ger  
AP: 2002WO-EP14709 20021223

DSNW: BR ID JP MX US

DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT  
LU MC NL PT SE SI SK TR

**Priority Details :**

2001DE-1063586 20011221

**IPC s :**

C08F-218/08 C09D-131/06 A23C-019/16 A23P-001/08 B65D-037/00 C08F-222/14 C09D-129/04 C09D-131/04

**Abstract :**

DE10163586 A

NOVELTY - Use of plasticizer-free aqueous copolymers, e.g. polyvinylester dispersions containing (wt.%):

(A) a copolymerisate from vinyl esters of saturated aliphatic carboxylic acid and maleic acid esters and/or fumaric acid esters;

(B) an emulsifying agent;

(C) a mixture of at least two polyvinyl alcohols; and

(D) optionally stabilizers in a foodstuff coating composition.

DETAILED DESCRIPTION - Use of plasticizer-free aqueous copolymers, e.g. polyvinylester dispersions containing (wt.%):

(A) a copolymerisate (100) from vinyl esters of saturated aliphatic carboxylic acid (40-95) and maleic acid esters and/or fumaric acid esters of a monovalent aliphatic alcohol of chain length 1-18C and optionally other components (5-60);

(B) an emulsifying agent (0.1-1.0);

(C) a mixture of at least two polyvinyl alcohols (1-12), comprising at least one polyvinyl alcohol of degree of hydrolysis 85-90 mole% (0.1), at least one polyvinyl alcohol of degree of hydrolysis higher than 90 mole% (0.1); and

(D) optionally stabilizers in a foodstuff coating composition.

An INDEPENDENT CLAIM is included for a foodstuffs coating composition containing a plasticizer-free aqueous copolymer polyvinylene dispersion which contains (A) to (D) as above.

USE - The dispersions are useful as antimicrobial adjuvants in food production, e.g. in cheese ripening, and for coating fruits, nuts and meat products.

ADVANTAGE - The dispersions give products of improved luster and increased shear stability. (Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

CPI: A04-F07 A04-F10 A07-A02C A10-E09A A12-W09 D03-H01S D03-H02E G02-A03B G02-A05

**Update Basic :**

2003-57

## Update Basic

(Monthly) :

2003-09

## Update Equivalents :

2003-57

## Update Equivalents

(Monthly) :

2003-09

---

1 / 1 PCTFULL - ©Questel.Orbit

## Claims :

1 . Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymere Poly(vinylester)-Dispersion, die A) 1 00 Gewichtsteile eines Copolymerisats aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren mit einer Kettenlänge von C1-C18, 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge 1 0 von C1-C18, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators, vorzugsweise eines nichtionischen Emulgators, C) 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8, Gewichtsteile eines Gemisches von mindestens zwei Poly(vinylalkoholen), bestehend zu mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% sowie mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von über 90 Mol-%, vorzugsweise von 90,5 bis 94 Mol-%, und D) gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel aufweist.

2 Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymere Poly(vinylester)-Dispersion nach Anspruch 1 , dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion als Vinylester von aliphatischen gesättigten Carbonsäuren der Kettenlänge C1-C18 Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutytrat, Vinylpivalat, Vinyl

(1)



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 63 586 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 131/06**  
C 09 D 129/04  
A 23 C 19/16  
A 23 P 1/08  
B 65 D 37/00

⑲ Aktenzeichen: 101 63 586.9  
⑳ Anmeldetag: 21. 12. 2001  
㉑ Offenlegungstag: 3. 7. 2003

**DE 101 63 586 A 1**

⑦① Anmelder:  
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦④ Vertreter:  
Ackermann, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
60313 Frankfurt

⑦② Erfinder:  
Jakob, Martin, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Harrer,  
Heinrich, Dr., 65830 Kriftel, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verwendung von weichmacherfreien, wässrigen copolymeren Poly(vinylester)- Dispersionen in Lebensmittelbeschichtungsmassen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von weichmacherfreien, wässrigen copolymeren Poly(vinylester)-Dispersionen in Lebensmittelbeschichtungsmassen sowie Lebensmittelbeschichtungsmassen, enthaltend diese weichmacherfreien, wässrigen copolymeren Poly(vinylester)-Dispersionen.

**DE 101 63 586 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Kunststoffdispersionen auf Basis von copolymeren Poly(vinylestern) zur Beschichtung von Lebensmitteln, welche sich insbesondere als antimikrobiell ausgerüstete Hilfsstoffe für die Käsereifung eignen.

[0002] Der Einsatz von Kunststoffdispersionen, insbesondere auf der Basis von homo- oder copolymeren Poly(vinylestern), insbesondere Poly(vinylacetat), zur Beschichtung von Hartkäse ist seit langem bekannt. Durch die Oberflächenbehandlung und dem nachfolgenden Auftrocknen der Dispersion wird ein luftdurchlässiger Wasserdampf-Barrierefilm generiert, der sowohl die Schimmelbildung auf dem Käse, als auch ein zu schnelles Austrocknen der Käseläibe während der Reifung verhindert. Während des Reifeprozesses durchlaufen die Käse eine mehrere Monate dauernde Lagerung in Feuchträumen. Dem unerwünschten Wachstum von Mikroorganismen wird dabei durch eine antimikrobielle Ausrüstung der Dispersionen mit speziellen Bioziden, wie zum Beispiel in EP-A-0 986 965 beschrieben, entgegengewirkt.

[0003] Als Basis für solche Lebensmitteldeckmassen haben sich neben anderen Systemen Dispersionen auf Basis von homo- oder copolymeren Poly(vinylacetat) seit langem bewährt.

[0004] Bereits das Mowilith-Handbuch der Hoechst AG (5. Auflage, 1970, Kap. 6.8, S. 201f.) nennt für dieses Einsatzgebiet die homopolymere Dispersion <sup>®</sup>Mowilith D ca. 50%ig sowie die copolymere Dispersion <sup>®</sup>Mowilith DM 2 KL ca. 45%ig. Bei letzterer handelt es sich gemäß den einschlägigen Produktinformationen um eine weichmacherfreie Dispersion von Copolymeren aus Vinylacetat mit Dibutylmaleinat.

[0005] Die DD-A-81 308 beschreibt eine Käseüberzugsmasse auf der Basis von 97 Gew.-% einer Poly(vinylacetat)-Homopolymerdispersion, 2 Gew.-% Sorbinsäure und 1 Gew.-% Ammoniak zur Beschichtung diverser Hartkäsesorten. Aufgrund der zu hohen Sprödigkeit des Films und der vorhandenen Mattigkeit spielen Käsedeckmassen auf der Basis von nicht weichgemachten Poly(vinylestern) allerdings am Markt nur noch eine untergeordnete Rolle.

[0006] Die DE-OS 12 36 310 beschreibt Käsedeckdispersionen von Poly(vinylacetat), bei denen 10 bis -50 Gew.-% Poly(vinylpropionat) als weiches Copolymer als Ersatz für gängige externe Weichmacher, wie zum Beispiel Dibutylphthalat, welche lebensmittelrechtlich problematisch sind, verwendet wird. Diese Blends haben sich am Markt ebenfalls nicht durchgesetzt.

[0007] Die SU-B-897 199 beschreibt eine Schutzschicht für Hartkäse auf Basis einer Copolymerdispersion aus Vinylacetat und Di-n-butylmaleinat, welche 1 bis 10 Gew.-% Glyceroltriacetat enthält.

[0008] Die SU-A-1 72 2381 offenbart eine Copolymerdispersion aus Vinylacetat, Dibutylmaleinat und Acrylsäure, welche eine verbesserte Haltbarkeit und Haftung auf dem Käse aufweist. Diese Zusammensetzungen enthalten zusätzlich 3 bis 5 Gew.-% Glycerintriacetat. Die Verwendung dieses Weichmachers ist jedoch problematisch aufgrund der Lebensmittelgesetze in vielen Ländern, die die Verwendung von Weichmachern bei Lebensmittelkontakt grundsätzlich nicht zulassen.

[0009] Copolymerdispersionen von Vinylestern, insbesondere Vinylacetat und Alkylestern der Maleinsäure, insbesondere mit dem industriell bedeutsamen Dibutylmaleinat, finden ebenfalls in zahlreichen anderen Anwendungsgebieten, beispielsweise auf dem Gebiet der Klebstoffe, Verwendung.

[0010] Es finden sich zahlreiche Beispiele, bei denen bei der Herstellung dieser Dispersionen aus Stabilitätsgründen oder auch zur Einstellung spezifischer Produkteigenschaften Kombinationen gemischter Stabilisatorsysteme, bestehend aus Schutzkolloiden wie beispielsweise Poly(vinylalkohol) und/oder modifizierten Stärken oder Cellulosen einerseits, sowie oberflächenaktiver Substanzen andererseits, eingesetzt werden. Auf der anderen Seite ist die Art und Menge der verschiedenen Typen an Stabilisierungsmitteln sowie ihre Wechselwirkung zu berücksichtigen im Hinblick auf wichtige anwendungstechnische Eigenschaften, wie Wasserdampfdurchlässigkeit und Wachshaftung, welche für die Eignung einer zur Hartkäsereifung verwendeten Käsedeckmasse grundlegend sind. Die Art und Menge der verwendeten Stabilisierungsmittel beeinflusst demnach maßgeblich das Verhalten der Käsedeckmasse auf dem beschichteten Käse.

[0011] Bei der Emulsionscopolymerisation von Vinylestern mit Alkylmaleinaten handelt es sich gemäß der Fachliteratur um einen recht komplexen Prozess. Die im Reaktionsgemisch verwendeten Stabilisierungsmittel üben einen starken Einfluss auf den Gang der Reaktion aus, sei es über Verteilungsphänomene zwischen den bereits im Reaktor vorgelegten und neu zudosierten Monomeren, Beeinflussung der Initiatorzerfallsraten oder durch Kettentransfer auf die Stabilisierungsmittel. Auch eine Agglomeration von Partikeln während der Reaktion wird beobachtet, interpretierbar beispielsweise als Folge einer bei Umsatzoszillation temporär zu niedrigen Konzentration an Emulgator (siehe J. Macromol. Sci. Chem. A22, 941-954 (1985)).

[0012] Diese Teilchenagglomeration übt einen starken Einfluss auf die Viskosität und Rheologie der Produkte aus, führt zur einer schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und kann im Extremfall bis zur kolloidalen Instabilität führen. Im koaleszierten Film vermindern größere agglomerierte Partikel als Streuzentren den Anteil des reflektierten Lichts und vermindern dadurch seinen Glanz. Eine wichtige anwendungstechnische Eigenschaft der Dispersionen für Käsedeckmassen ist jedoch ein hoher Filmglanz, der den Käseläiben erst eine ansprechende Präsentation verleiht und somit seinen Verkaufswert erhöht.

[0013] Vor der Applikation der fertigen Käsedeckmasse werden der Dispersion zur Konfektionierung Biozide, Lebensmittelfarbstoffe und weitere Hilfsstoffe zugesetzt. Bei diesen Verfahrensschritten ist es für den Hersteller der Lebensmitteldeckmassen von Vorteil, dass bei dem unter Rührung stattfindenden Konfektionierungsschritt kein zu hoher Viskositätsverlust eintritt. Der Viskositätsverlust durch thixotropes Fließerhalten ist größtenteils auf die Zerstörung von aggregierten Dispersionspartikeln infolge der Scherbelastung zurückzuführen. Dieser Umstand ist auch später bei der Beschichtung der Käseläibe mit speziellen Auftragsmaschinen von Nachteil. Weiterhin kann auch während Umfüll- und/oder Pumpvorgängen eine unerwünschte Viskositätsniedrigung auftreten oder auch beim Transport selbst im Tankwagen.

[0014] Aufgrund des Verdünnungsverlustes bei der Konfektionierung der rohen Käsedeckdispersion zu den Käsedeckmassen mit ihren Zugaben ist aber andererseits eine hohe Ausgangsviskosität, vorzugsweise oberhalb von 10 Pa · s erwünscht. Diese kann nur sehr bedingt durch die Molekulargewichte polymerer Stabilisierungsmittel eingestellt werden. Im wesentlichen wird die Viskosität durch das Vorhandensein agglomerierter Partikel eingestellt. Diese Eigenschaft führt auf der anderen Seite jedoch wiederum zu einem verminderten Glanz und einer erhöhten Scherinstabilität. Zur Optimierung dieser in sich konträren Eigenschaften bei Lebensmittel-, insbesondere bei Käsedeckmassen,

finden sich im Stand der Technik keine befriedigenden Anhaltspunkte.

[0015] Zur Kontrolle der Teilchengröße und zur Erzielung einer verbesserten Viskositätsstabilität beschreibt die PL-B-172130 (Chemical Abstracts 127: 359239) ein Verfahren, beim dem beispielsweise die Comonomeren Vinylester und Dibutylmaleinat in einem Zulaufverfahren zu einem Reaktionsmedium dosiert werden, welches ein ternäres Stabilisierungssystem, bestehend aus einem nichtionischen Emulgator und einem Schutzkolloidsystem aus Hydroxyalkylcellulose und Poly(vinylalkohol) enthält. Es finden sich jedoch keine Hinweise auf die Eignung solcher Produkte als Vorstufe für eine Lebensmittelbeschichtungsmasse.

[0016] Der Erfindung lag demnach die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Dispersion, als Basis für antimikrobiell ausgerüstete Hilfsstoffe für die Käsereifung, auf Basis eines Copolymeren von Vinylestern und Dialkylestern der Malein- oder Fumarsäure bereitzustellen, welche sich gegenüber herkömmlichen Produkten bei gleichbleibend hoher Viskosität durch einen deutlich verbesserten Filmglanz und gleichzeitig eine verbesserte Scherstabilität auszeichnen.

[0017] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch eine weichmacherfreie, copolymere Poly(vinylester)-Dispersion gelöst wird, die mittels eines gemischten Stabilisierungssystems hergestellt wird, welches mindestens einen Emulgator, mindestens zwei Poly(vinylalkohole) mit unterschiedlichen Verseifungsgraden, und gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel enthält.

[0018] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung einer weichmacherfreien, wässrigen copolymeren Poly(vinylester)-Dispersion, enthaltend

A) zu 100 Gewichtsteilen ein Copolymerisat aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren mit einer Kettenlänge von  $C_2-C_{18}$ , insbesondere Vinylacetat, 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von  $C_1-C_{18}$ , insbesondere Dibutylmaleinat und/oder Fumarat, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators, vorzugsweise eines nichtionischen Emulgators,

C) 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8, Gewichtsteile eines Gemisches von mindestens zwei Poly(vinylalkoholen), bestehend zu

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% sowie

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von über 90 Mol-%, vorzugsweise von 90,5 bis 94 Mol%, und D) gegebenenfalls weiteren Stabilisierungsmitteln

in Lebensmittelbeschichtungsmassen.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymere Poly(vinylester)-Dispersion, die

A) 100 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren mit einer Kettenlänge von  $C_2-C_{18}$ , insbesondere Vinylacetat, 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von  $C_1-C_{18}$ , insbesondere Dibutylmaleinat und/oder Fumarat, und gegebenenfalls weitere

ren Comonomeren,

B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators, vorzugsweise eines nichtionischen Emulgators,

C) 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8, Gewichtsteile eines Gemisches von mindestens zwei Poly(vinylalkoholen), bestehend zu

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% sowie

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von über 90 Mol-%, vorzugsweise von 90,5 bis 94 Mol-%, und

D) gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel aufweist.

[0020] Bei den Vinylestern des Copolymerisats von aliphatischen gesättigten Carbonsäuren der Kettenlänge  $C_1-C_{18}$  handelt es beispielsweise um Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutytrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Carbonsäuren mit 9 oder 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest ( $\alpha$ -Versäuren), die Vinylester der Laurin-, Palmitin-, Myristin- und Stearinsäure. Der Anteil dieser Vinylester im Polymerisat beträgt mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%.

[0021] Die Verwendung der Vinylester aliphatischer Fettsäuren ist bevorzugt, darunter insbesondere Vinylacetat. Die genannten Vinylester können im Polyvinylester auch nebeneinander vorliegen.

[0022] Bei den Maleinsäure- und Fumarsäureestern des Copolymerisats von einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge  $C_1-C_{18}$  handelt es sich um solche von gesättigten Alkoholen der Kettenlänge  $C_1-C_{18}$  oder um solche mit einwertigen aliphatischen ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge  $C_3-C_{18}$ , vorzugsweise jedoch um solche mit gesättigten Alkoholen der Kettenlänge  $C_4-C_8$ , insbesondere Dibutylmaleinat oder Di-2-ethylhexylmaleinat und/oder -fumarat, weiterhin um die Ester aliphatischer Carbonsäuren der Kettenlänge  $C_3-C_{12}$  mit ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge  $C_3-C_{18}$ , oder um Ester von ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit Polyethylenglykolen und/oder Polypropylenglykolen. Der Anteil dieser Monomergruppe, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren, beträgt 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%.

[0023] Die Verwendung von Dibutylmaleinat und/oder -fumarat ist besonders bevorzugt.

[0024] Zu weiteren Comonomeren, die im Copolymerisat Verwendung finden können, gehören die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen und Etheralkoholen der Kettenlänge  $C_1-C_{18}$ , Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Methacrylnitril, Ethylen, Butadien, Isopren, Isobutyl, Propylen,  $C_{14}$   $C_{16}$   $\alpha$ -Olefine, 2-Chlorbutadien, 2,3-Dichlorbutadien, Tetrafluorethylen, Styrol, Vinylether von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge  $C_1-C_{18}$ , Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Halbester der Malein- bzw. Fumarsäure und der Itaconsäure mit einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge  $C_1-C_{18}$  sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, Vinylpyrrolidon, Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Methylolamide der Acryl- und Methacrylsäure sowie deren Ether, N-Vinyl-N-methylacetamid, Acrylsäureester des Diethylaminoethanols und/oder Methacrylsäureester des Dimethylaminoethanols, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge  $C_2$   $C_{18}$ , Divinyl- und Diallyle-

ster von gesättigten und ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge  $C_3$ – $C_{18}$ , Vinyl- und Allylester der Acrylsäure und Crotonsäure, Triallylcyanurat und Natrium-2-sulfoethylmethacrylat. Bevorzugt sind als weitere Comonomere Ethylen, die Acrylsäureester einwertiger aliphatischer gesättigter Alkohole der Kettenlänge  $C_4$ – $C_8$  oder  $C_{14}$ – $C_{16}$  alpha-Olefine.

[0025] Vorzugsweise werden jedoch neben den beiden oben genannten Gruppen der Vinylester und Maleinate keine weiteren Comonomere verwendet.

[0026] Als Emulgatoren eignen sich Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von geradkettigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge  $C_{12}$ – $C_{20}$ , Natriumhydroxyoctadecansulfonat, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Hydroxyfettsäuren der Kettenlänge  $C_{12}$ – $C_{20}$  und deren Sulfierungs- bzw. Acetylierungsprodukte, Alkylsulfate, auch als Triethanolaminsalze, Alkyl- $(C_{10}$ – $C_{20})$ -sulfonate, Alkyl- $(C_{10}$ – $C_{20})$ -arylsulfonate Dimethyldialkyl- $(C_8$ – $C_{18})$ -ammoniumchlorid, Acyl-, Alkyl-, Oleyl- und Alkylaryloxethylate und ihre Sulfierungsprodukte, Alkalisalze der Sulfobornsteinsäureester mit aliphatischen gesättigten einwertigen Alkoholen der Kettenlänge  $C_4$ – $C_{16}$ , Sulfobornsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolethern von einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge  $C_{10}$ – $C_{12}$  (Di-Natriumsalz), Sulfobornsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolkolnonylphenylether (Di-Natriumsalz), Sulfobornsteinsäure bis-cyclohexylester (Natriumsalz), Ligninsulfonsäure sowie deren Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsalze, Polyoxyethylensorbitanmonooleat mit 20 Ethylenoxidgruppen, Harzsäuren, hydrierte und dehydrierte Harzsäuren sowie deren Alkalisalze, dodecyliertes Diphenyletherdisulfonsaures Natrium sowie Copolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd mit einem Mindestgehalt von 10 Gew.-% Ethylenoxyd. Vorzugsweise werden als Emulgatoren verwendet: Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, ethoxyliert (3 Ethylenoxidgruppen); die  $(C_4$ – $C_{20})$ -Polyethylenglykolether des Oleylalkohols sowie die  $(C_4$ – $C_{14})$ -Polyethenoxid Ether von Nonylphenol.

[0027] Insbesondere eignen sich nichtionische Emulgatoren und zwar die  $(C_4$ – $C_{14})$ -Polyethenoxid-Ether von Oleylalkohol. Diese Verbindungen werden von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Gesamtmonomeren, verwendet, vorzugsweise 0,2 bis 0,85 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,35 bis 0,7 Gew.-%.

[0028] Einer der verwendeten Poly(vinylalkohole) besitzt einen Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol.-% und Viskositäten der 4 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C von 2 bis 70 mPas.

[0029] Der andere verwendete Poly(vinylalkohol) besitzt einen Hydrolysegrad von über 90 Mol.-%, und zwar vorzugsweise 90,5 bis 94 Mol.-% und Viskositäten der 4 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C von 2 bis 70 mPas.

[0030] Der Poly(vinylalkohol) dient als Schutzkolloid. Seine Gesamtmenge beträgt 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Gesamtmonomeren. Vorzugsweise beträgt die verwendete Menge 2 bis 10 Gew.-%, und besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%.

[0031] Als weitere Stabilisierungsmittel zur Herstellung der Dispersion eignen sich Methylcellulosen, Hydroxyethyl- und Propylcellulosen sowie Natriumcarboxymethylcellulose. Diese können prinzipiell zur Anpassung spezifischer Eigenschaften wie Glanz und Wasserdampfdurchlässigkeit sowie zur Stabilitätsverbesserung mitverwendet werden. In diese Verbindungsgruppe fallen Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Hydroxyethylstärke, Natriumalginat, Lactose, Siliciumdioxid sowie Homo- oder Copolymerisate aus den zur Herstellung des Copolymerisats ver-

wendeten Polymeren, bzw. ihrer wasserlöslichen Salze, beispielsweise Polyacrylsäure und Polyvinylpyrrolidon. Diese Verbindungen können ebenso wie der verwendete Polyvinylalkohol und die Celluloseether auch als Verdickungsmittel verwendet werden und nach der Beendigung der Polymerisation zur Einstellung einer geeigneten Applikationsviskosität zugesetzt werden.

[0032] Vorzugsweise werden keine weiteren Stabilisierungsmittel während der Polymerisation verwendet bzw. zugesetzt.

[0033] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellt eine weichmacherfreie, wässrige copolymere Poly(vinylester)-Dispersion als Bestandteil einer Lebensmittelbeschichtungsmasse dar, enthaltend

A) zu 100 Gewichtsteilen ein Copolymerisat aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylacetat und 5 bis 60 Gew.-% Dibutylmaleinat und/oder Fumarat, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

B) 0,35 bis 0,7 Gewichtsteile eines ethoxylierten Oleylalkohols,

C) 3 bis 8 Gewichtsteile eines Gemisches von Poly(vinylalkoholen), bestehend zu mindestens 0,1, vorzugsweise mindestens 2, Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol.-% sowie mindestens 0,1, vorzugsweise mindestens 1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 90,5 bis 94 Mol.-%.

[0034] Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, und besonders bevorzugt 40 bis 55 Gew.-%.

[0035] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt vorzugsweise durch radikalische Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation kann im Batchverfahren, im Zulaufverfahren, oder kombinierten Batch/Zulauf-Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise wird jedoch im Zulaufverfahren gearbeitet, wobei üblicherweise ein Teil der Monomeren (1 bis 15 Gew.-%) zum Starten der Polymerisation vorgelegt werden.

[0036] Als Initiatoren werden beispielsweise verwendet: Wasserstoffperoxid, Benzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Isopropylcumylhydroperoxid, Persulfate des Kaliums, Natriums und Ammoniums, Peroxide von geradzahigen gesättigten einwertigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge  $C_8$ – $C_{12}$ , Tertiärbuthylhydroperoxid, Ditertiärbuthylperoxid, Diisopropylpercarbonat, Azoisobuttersäuredinitril, Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Tertiärbuthylperbenzoat, Tertiärbuthylperoctoat, Bis-(3,5,5-trimethyl)-hexanoylperoxid, Tertiärbuthylperpivalat, Hydroperoxypinan, p-Methanhydroperoxid. Die vorgenannten Verbindungen können auch innerhalb eines Redoxsystems verwendet werden, wobei Übergangsmetallsalze wie Eisen-II-sulfat oder andere Reduktionsmittel mitverwendet werden. Als Reduktionsmittel bzw. Regler können Alkalisalze der Oxymethansulfinsäure, Mercaptane der Kettenlänge  $C_{10}$ – $C_{14}$ , Buten-(1)-ol-(3), Hydroxylaminsalze, Natriumdialkyldithiocarbamat, Natriumbisulfid, Ammoniumbisulfid, Natriumdithionit, Diisopropylxanthogendisulfid, Ascorbinsäure, Weinsäure, Isoascorbinsäure, Borsäure, Harnstoff und Ameisensäure mitverwendet werden.

[0037] Vorzugsweise werden jedoch wasserlösliche Persulfate, insbesondere Ammoniumpersulfat oder Natriumpersulfat zum Starten der Polymerisation verwendet.

[0038] Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Entmonomerisierung eine weitere Nachbehandlung, vorzugsweise mit Redoxkatalysatoren, wie zum Beispiel Kombina-

tionen aus Oxidationsmitteln mit Reduktionsmitteln wie Ascorbinsäure, angeschlossen werden.

[0039] Der Dispersion können am Ende weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden. In diese Gruppe fallen beispielsweise die genannten Stabilisierungsmittel. Als Zusätze eignen sich Stabilisatoren wie Neutralisierungsmittel und Komplexbildner. Beispielsweise genannt seien Alkali-, Ammonium-, Calciumhydroxide, -carbonate, -phosphate, Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure und N-Hydroxyethylendiamin-tri-essigsäure, Zitronensäure, sowie Natriumacetat und Phosphorsäure, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Homopolymerisat aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfon-säure und ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, sowie Stoffe zum Schutze der Dispersion gegen mikrobiellen Befall. Vorzugsweise werden Konservierungsmittel verwendet, die in den einschlägigen Verordnungen zu lebensmittelrechtlichen Vorschriften über Zusatzstoffe für Käse zugelassen sind.

[0040] Zur Einstellung der Dispersion zur fertigen Käsedeckmasse können die in den einschlägigen Positivlisten zugelassenen Farbstoffe wie Karoten (E 160a), Annato (E 160b), Carbo Medicinalis vegetabilis (E 153), Titandioxid (E 171), Tartrazin (E 102), Chinolingelb (E 104), Sonnen-gelb FCF (E 110), Cochenillerot A (E 124), Indigotin (E 132), Brillantschwarz BN (E 151) oder Litholrubin BK (E 180) verwendet werden.

[0041] Eine besonders bevorzugte Auswahl der verwendeten Rohstoffe zur Herstellung der Dispersion und zur Konfektionierung entspricht den Richtlinien der holländischen Warenwert B.1.4 sowie der Vorschrift BGVV XIV Teil B.

[0042] Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen gegenüber herkömmlichen Produkten bei gleichbleibend hoher Viskosität einen deutlich verbesserten Filmglanz und gleichzeitig eine verbesserte Scherstabilität aus. Sie eignen sich speziell als Bestandteil zur Herstellung von Lebensmitteldeckmassen, insbesondere als Hilfsmittel für die Hartkäse- reifung, jedoch auch zur Beschichtung anderer Lebensmittel, wie beispielsweise Früchten, Nüssen und Fleischwaren.

#### Patentansprüche

1. Verwendung einer weichmacherfreien, wässrigen copolymeren Poly(vinylester)-Dispersion, enthaltend

A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisats aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren und 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von  $C_1$ - $C_{18}$  und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators,

C) 1 bis 12 Gewichtsteile eines Gemisches von mindestens zwei Poly(vinylalkoholen), bestehend zu

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% sowie

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von über 90 Mol-%, und

D) gegebenenfalls weiteren Stabilisierungsmitteln

in Lebensmittelbeschichtungsmassen.

2. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymeren Poly(vinylester)-Dispersion, die

A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisats aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren mit einer Kettenlänge von  $C_2$ - $C_{18}$ , insbesondere Vinylacetat, 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von  $C_1$ - $C_{18}$ , insbesondere Dibutylmaleinat und/oder Fumarat, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators, vorzugsweise eines nichtionischen Emulgators,

C) 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8, Gewichtsteile eines Gemisches von mindestens zwei Poly(vinylalkoholen), bestehend zu

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% sowie

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von über 90 Mol-%, vorzugsweise von 90,5 bis 94 Mol-%, und

D) gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel aufweist.



- Leerseite -